

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-093316

(43)Date of publication of application : 26.03.1992

(51)Int.Cl.

C08G 18/44

D06N 3/14

(21)Application number : 02-211136

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.1990

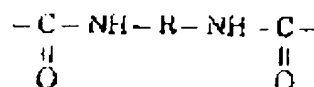
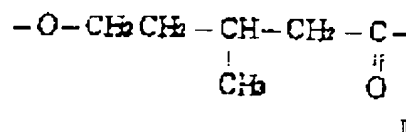
(72)Inventor :  
TANAKA JIRO  
ISHIGURO MICHIIHIRO  
AKAZAWA TOSHIYUKI

## (54) POLYURETHANE AND LEATHERY COMPOSITE SHEET PREPARED THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a polyurethane desirable for the production of a leathery composite sheet having good sliminess and being free from the deterioration of the sliminess with time by using a specified polycarbonatediol and a specified polyactonediol and an organic diisocyanate as the principal components.

CONSTITUTION: A polyurethane mainly consisting of a polymerdiol unit (A-1) derived by removing the two hydrogen atoms of the two terminal alcoholic hydroxyl groups from a polycarbonatediol comprising a unit derived by removing the two hydrogen atoms of the two hydroxyl groups from at least one 8-10C alkanediol selected from the group consisting of 1,8-octanediols and 1,9- nonanediols each of which may be substituted with a methyl group and a carboxyl unit of formula I, a polymerdiol unit (A-2) derived by removing the two hydrogen atoms of the two terminal alcoholic hydroxyl groups from a polyactonediol comprising a  $\beta$ -methyl- $\delta$ -varelolactone unit of formula II as a structural repeating unit and an organic diisocyanate unit (B) of formula II (wherein R is a bivalent organic group).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-93316

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月26日

C 08 G 18/44  
D 06 N 3/14NDW  
1 0 17602-4 J  
7141-4 F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタンおよびそれを用いた皮革様複合シート状物

⑯ 特 願 平2-211136

⑰ 出 願 平2(1990)8月8日

⑱ 発 明 者 田 中 次 郎 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑲ 発 明 者 石 黒 通 裕 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑳ 発 明 者 赤 沢 敏 幸 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内  
 ㉑ 出 願 人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 本 多 聖

## 明 細 書

## 1 発明の名称

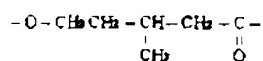
ポリウレタンおよびそれを用いた皮革様複合シート状物

## 2 発明の要旨

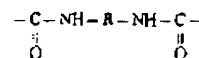
1. メタル基で置換されていてもよい1,3-オクタジオールおよび1,9-ノナンジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種の炭素数8~10のアルカンジオールから2個の水酸基中包含される2個の水素原子を除いた形の単位



で示されるカルボニル単位とを含むポリカーボネートジオールから分子両末端の2個のアルコール性水酸基中の2個の水素原子を除いた形のポリマージオール単位(A-1)、再成繰返し単位として式



で示される3-メチル-8-バレロラクトン単位を含むポリラクトンジオールから分子両末端の2個のアルコール性水酸基中の2個の水素原子を除いた形のポリマージオール単位(A-2)および一般式



(式中、Rは2個の有機基を表す)

で示される有機ジイソシアネート単位(B)から主としてなるポリウレタン。

2. 請求項1記載のポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂と繊維質体とからなる皮革様複合シート状物。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なポリウレタンおよびそれを用いた皮革様複合シート状物に関する。さらに詳しくは、本発明は特定の構造のポリカーボネートジオール成分とポリラクトンジオール成分とを必須成分とするポリウレタンおよび該ポリウレタンを

## 特開平4-93316 (2)

びポリウレタン系樹脂と繊維基体からなる皮革複合シート状物に関する。

本発明の皮革複合シート状物は、皮革のぬめり感などの優れた風合を有し、しかも耐久性、耐摩耗性および耐熱性に優れていることから、通常の合成皮革および人工皮革が使用されている用途に適用可能であり、例えば靴、鞄、提物、衣料などの素材として有用である。また本発明のポリウレタンは、かかる優れた特長を有する皮革複合シート状物を製造するための前駆材料として有用である。

## 〔従来の技術〕

従来、繊維基体およびポリウレタン系樹脂よりなる皮革複合シート状物として、いわゆる紙竹き調またはスエード調の種々の合成皮革および人工皮革が公知である。該ポリウレタン系樹脂としてポリメチルバレロラクトン系ポリウレタン樹脂を用いることが提案されている。すなわち、特開昭50-26019号公報においてはポリ(メチル-γ-バレロラクトン)系ポリウレタン樹脂が

耐加水分解性などに優れ、人工皮革を用いることが記載されている。特開昭63-315676号公報の記載によれば、ポリメチルバレロラクトンポリオールまたはそれとポリカーボネートポリオールとの混合ポリオールを用いて得られたポリウレタン樹脂からなる層を基材上に形成させてなる合成皮革が耐加水分解性、耐光性などの点において優れるとされている。また特開平1-172685号公報には、繊維基体に含浸または塗布することによつて皮革複合シート状物を製造することが可能なポリウレタンを構成しうるソフトポイントの1つとしてポリ(メチル-γ-バレロラクトン)が挙げられている。一方、特開平2-33384号公報には、2-メチル-1,8-オクタジエンジオール単位を含有するポリカーボネート系ポリオールを有機ジイソシアネートと反応させて得られたポリカーボネート系ポリウレタンを皮革材として用いることによつて柔軟性および耐加水分解性の良好な合成皮革を製造しうるということが記載されている。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

近年の消費生活における高級化傾向からみれば、皮革複合シート状物の用途の拡大は目をみるものがあり、合成皮革および人工皮革として用いられている皮革複合シート状物においても従来の要求されなかつた特性に対する要求が厳しくなつてきている。

本発明者らが皮革複合シート状物が有するぬめり感に注目して検討したところ、上記特開昭50-26019号公報、特開昭63-315676号公報および特開平1-172685号公報に記載されているようなポリメチルバレロラクトンポリオールと有機ジイソシアネートとを反応させて得られたポリウレタンからは、しつとりとした良好なぬめり感を有する皮革複合シート状物が得られないことが判明した。さらに、特開昭63-315676号公報の記載に準じてポリ(メチル-γ-バレロラクトン)ジオールなどのポリメチルバレロラクトンポリオールとポリ(ヘキシレンカーボネート)ジオールなどの汎用のポリカーボネートジオール

との混合ポリマージオールを有機ジイソシアネートおよび縮合剤と反応させて得られたポリウレタンを使用した場合では、良好なぬめり感および耐熱性を有する皮革複合シート状物は得られないことが判明した。また、上記特開平2-33384号公報に記載されているような2-メチル-1,8-オクタジエンジオール単位を含むポリカーボネート系ポリオールと有機ジイソシアネートとを反応させて得られたポリウレタンからも、良好なぬめり感を備えた皮革複合シート状物が得られないことが判明した。

しかして、本発明の目的の1つは、良好なぬめり感を備え、しかもこの良好なぬめり感の経時的な劣化を伴うことがない耐久性に優れた皮革複合シート状物を製造するためのポリウレタン系樹脂材料として有用な新規なポリウレタンを提供することにある。また本発明の他の目的は、かかる優れた特長を有する皮革複合シート状物を提供することにある。

## 〔課題を解決するための手段〕



## 時間平4-93316 (4)

なわれない範囲内であれば特に制限されないが、得られるポリウレタンがぬめり感およびその耐久性のいずれもが特に良好な皮革保護シート状物を与える点から、一般に、ポリカーボネートジオール(A-1)中に含まれる全ジオール単位に対して40モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましい。

ポリカーボネートジオール(A-1)は、上記のとおり少なくとも1種のアルカンジオール単位(8)を含むジオール単位とカルボニル単位から実質的に構成されるが、本発明の作用・効果が損なわれない範囲内の少量であれば、他の構成単位を含んでいてもよい。かかる任意に含まれていてもよい構成単位としては、例えばグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどの3価以上の多価アルコールから水酸基中の水素原子を除いた形の3価以上の単位などが挙げられる。

ポリカーボネートジオール(A-1)の分子量としては、特に制限されるものではないが、通常のポリウレタンの製造原料として用いられているポ

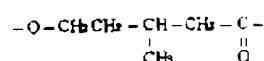
リ(ヘキセンカーボネート)ジオールなどのポリカーボネートジオールが有する分子量の範囲が好適に採用される。中でも数平均分子量が500~10000の範囲内、とりわけ800~5000の範囲内であることが、ポリカーボネートジオール(A-1)およびそれから得られるポリウレタンの取扱い性が良好となり、しかもそのポリウレタンから得られる皮革保護シート状物のぬめり感およびその耐久性がいずれも特に良好となる場合が多いことから、一般に好ましい。

本発明におけるポリカーボネートジオール(A-1)の製造方法としては特に制限されることなく、公知のポリカーボネートの製造手段が通用可能である。例えば、ポリカーボネートジオール(A-1)は、所望のジオール単位に対応する構造を有するジオール、およびエーレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート、ジアニルカーボネートなどのジアリールカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートなどの炭酸エステルを所望の割合で使用して反応さ

せるか、または該ジオールとホスゲンとを所望の割合で使用して反応させることにより製造される。

本発明のポリウレタンの必須の構成単位の一つであるポリマージオール単位(A-2)を与える上記ポリラクトンジオール〔以下、かかるポリラクトンジオールをポリラクトンジオール(A-2)と称する〕は、分子鎖中に、β-メチル-γ-バレロラクトン単位を必須の構成繰り返し単位として含み、かつ分子鎖末端に平均して初2個のアルコール性水酸基を有する。

ポリラクトンジオール(A-2)を構成するβ-メチル-γ-バレロラクトン単位は、β-メチル-γ-バレロラクトンを開環させた形の式



で示される単位である。ポリラクトンジオール(A-2)はβ-メチル-γ-バレロラクトン単位以外のラクトン単位を含んでいてもよい。かかる任意に含まれることのあるラクトン単位としては、例えばγ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン

などの開環を有しないラクトンを開環させた形の単位：α-メチル-γ-バレロラクトン、γ-メチル-γ-バレロラクトン、δ-メチル-ε-バレロラクトン、β,δ-δ-トリメチル-ε-カプロラクトンなどのβ-メチル-γ-バレロラクトン以外の開環を有するラクトンを開環させた形の単位などの少なくとも1種が挙げられる。β-メチル-γ-バレロラクトン単位の含有量は本発明の作用・効果が損なわれない範囲内であれば特に制限されないが、ぬめり感およびその耐久性において特に優れた皮革保護シート状物を与えるポリウレタンが得られる点から、一般に、ポリラクトンジオール(A-2)中に含まれる全ラクトン単位に対して80モル%以上であることが望ましく、実質的に100モル%であることが特に好ましい。

ポリラクトンジオール(A-2)の分子量としては、特に制限されるものではないが、通常のポリウレタンの製造原料として用いられているポリε-カプロラクトンジオールなどのポリラクトンジオールが有する分子量の範囲が好適に採用される。

## 特開平4-93316(5)

中でも数平均分子量が500~10000の範囲内、とりわけ800~5000の範囲内であることが、ポリラクトンジオール(8-2)およびそれから得られるポリウレタンの収量の性が良好であり、しかもそのポリウレタンから得られる皮革模複合シート状物のめり感およびその耐久性がいずれも特に良好となる場合が多いことから一般的に望ましい。

本発明におけるポリラクトンジオール(8-2)の製造方法としては特に制限されることなく、公知のポリラクトンの製造手段が適用可能である。例えば、ポリラクトンジオール(8-2)は、所望のラクトン単位に対応する構造を有するラクトンを、重合開始剤としての1分子中に2個の活性水素原子を含有する化合物およびリチウム、ナトリウム、ループチルリチウム、炭酸などの重合触媒の存在下で10~200℃で加熱重合させることによつて製造することができる。重合開始剤として用いられる1分子中に2個の活性水素原子を含有する化合物としては、例えば、エチレングリコー

ル、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,8-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタレンジオール、ジエテングリコール、テトラエテングリコールなどの炭素数2~22のジオール類；平均分子量200~2000のポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなどの炭素数2~12のオキシアルキレン基または炭素数4~10のオキシシクロアルキレン基を構成繰り返し単位として有するポリオキシアルキレングリコール類；エチレンジアミン、1,4-ブタレンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ビペラジンなどの炭素数2~12のジアミン類などが挙げられる。これらの、1分子中に2個の活性水素原子を含有する化合物を重合開始剤として用いて製造されたポリラクトンジオール(8-2)には、該重合開始剤の分子が

ら2個の活性水素原子を除いた形の2面の有機基か、ポリラクトンジオール(8-2)の1分子につき1個含有される。本発明の作用・効果が損なわれない範囲内の少量であれば、1分子中に3個以上の活性水素原子を含有する化合物を、重合開始剤として1分子中に2個の活性水素原子を含有する化合物と併用しても差しつかえない。かかる1分子中に3個以上の活性水素原子を含有する化合物としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミンなどの3価以上のアルコール類などが挙げられる。

本発明のポリウレタンにおいては、ポリマージオール単位(A-1)とポリマージオール単位(A-2)との両方が含まれていることが必須である。ポリウレタン中におけるポリマージオール単位(A-1)とポリマージオール単位(A-2)との含有割合については特に制限されることなく任意の割合を採用することができるが、中でも数平均分子量(A-1)とポリマージオール単位(A-2)との重量比が90/10~10/90、とり

わけ80/20~20/80であることが、得られるポリウレタンのめり感およびその耐久性がいずれも特に良好な皮革模複合シート状物を与える場合が多いことから、一般的に望ましい。

本発明のポリウレタンは、ポリマージオール単位として、上記のポリマージオール単位(A-1)およびポリマージオール単位(A-2)のごとき必須のポリマージオール単位以外のポリマージオール単位を含んでいてもよい。かかる任意に含まれていてもよいポリマージオール単位を与えるポリマージオールとしては、例えば、ポリ(ヘキシレンカーボネート)ジオールなどの、ポリカーボネートジオール(8-1)以外のポリカーボネートジオール；ポリ(ε-カプロラクトン)ジオールなどの、ポリラクトンジオール(8-2)以外のポリラクトンジオール；ポリ(オキシプロピレン)ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)ジオール等のポリエーテルジオール；ポリエステルジオールなどが挙げられる。上記のポリエステルジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロ



## 特開平4-93316 (7)

レングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどのポリアルセレングリコール；ジメチロールプロピオン酸などのカルボキシル基含有ジオールなどのジオール；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ネオペンチレンジアミン、イソホロレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミンなどの脂肪族、脂環式または芳香族のジアミン；ビペラジンなどの2個のイミノ基を環式構造の中を含む複素環化合物；アジピン酸ジヒドライド、イソフタル酸ジヒドライドなどのジヒドライド；ヒドラジン；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリンなどの3個以上のアルコールなどが挙げられる。触媒剤としては、上記のジオール、ジアミン、2個のイミノ基を環式構造の中を含む複素環化合物、ジヒドライド、ヒドラジンなどの2個の活性水素原子を分子中に有する低分子化合物の少なくとも1種を単独で、または上記の3個以上のアルコールの少なくとも1種と組み合わせて用いることが好ましい。

ン酸などを使用してもよい。また、上記反応は有機ジイソシアネートに対して不活性な有機溶剤の存在下に行つてもよい。その有機溶剤としては、例えばトルエンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチルなどのエステル；ジメチルホルムアミドなどのアミド；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなどのケトン；テトラヒドロフランなどの環状エーテル；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素等が単独で、または任意の混合物で用いられる。これらの例示された有機溶剤は、イソプロパノール、エタノール、メタノール等のアルコール類と混合して用いてもよい。有機溶剤の存在下に反応を行う場合には、反応終了時における固形分含有量が5～90重量％、中でも10～60重量％となるように有機溶剤の使用量を調整するのが一般的に好都合である。

本発明のポリウレタンは、それ単独で、または他のポリウレタンエラストマーとの混合物で、皮革複合シート状物を繊維基材と共に形成するポリウレタン系樹脂として使用される。かかる本発

明のポリウレタンは、その耐水性において特に優れた皮革複合シート状物を与える点から、本発明のポリウレタンにおいては、30℃で測定されたジメチルホルムアミド溶液中の重量25重量％の溶解度の値が5～2000ポイズの範囲内であることが好ましく、50～900ポイズの範囲内であることがより好ましい。

本発明のポリウレタンを製造するための具体的な操作方式に關しては、公知のウレタン化反応の技術が用いられる。例えば、上記のポリイソシアネートジオール(4-1)、ポリラクトンジオール(4-2)などのポリマージオールおよび必要に応じて触媒剤を混合し、約40～100℃で予熱したのち、有機ジイソシアネートを加え、50～140℃で該時間反応させ、さらに必要に応じて使用したものと同様または異種の触媒剤を混合し、20～140℃で数時間反応させることにより本発明のポリウレタンが得られる。なおウレタン化反応では、所望により通常のウレタン化反応触媒、例えば有機スズ化合物、有機チタン化合物、三級アミ

ンのポリウレタンと任意に併用しうるポリウレタンエラストマーとしては、通常の人工皮革または合成皮革を形成するために繊維基材とともに使用されているような通常のポリウレタンエラストマーを使用することができる。かかる任意に使用してもよいポリウレタンエラストマーの代表例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、3-ノナル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-ノナル-1,8-オクタジオール、ネオペンチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの低分子ジオールの少なくとも1種とアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの脂肪族または芳香族のジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体の少なくとも1種との組合せ化合物であるようなポリエステルポリオール；ポリ(オキシプロピレン)ポリオール、ポリ(オキシテトラメチレン)ポリオール等のポリエーテルポリオール



特開平4-93316 (8)

：ポリ（メーサプロラクトン）ポリオールなどのポリラクトンポリオール；ポリ（ヘキソレンカーボネート）ポリオールなどのポリカーボネートポリオールなどのポリマーポリオールと有機ジイソシアネートとをすれば延伸剤とを用いて常法によりワレテン化することによって得られたポリウレタンエラストマーなどを挙げることができる。本発明のポリウレタンの使用量としては、皮革複合シート状物を繊維基体と共に構成するポリウレタン系樹脂の全量に対してより重量比以上であることが、得られる皮革複合シート状物のめり感およびその耐久色のいづれもが特に良好となる場合が多いことから、一般的に好ましい。

本発明のポリウレタンを用いて皮革複合シート状物を製造する際に使用される繊維基体は、通常の合成皮革および人工皮革を製造するために使用されているような、織物、織物、不織布などの二次元繊維集合体または三次元繊維集合体である。繊維基体を構成する繊維としては、綿、絹、麻、羊毛、アスベスト等の天然繊維；ビスコースレー

ヨン繊維、絹アンモニアレーヨン繊維等の再生繊維、アセチルト繊維等の半合成繊維；ポリアミド繊維（ナイロン5繊維、ナイロン66繊維、芳香族ナイロン繊維など）、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリエステル繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリウレタン繊維、ポリ（アルキレンパラエキンベンジエート）繊維等の合成繊維などの1種または2種以上を用いることができるが、中でも綿、ポリアミド繊維（ナイロン5繊維、ナイロン66繊維、芳香族ナイロン繊維など）、ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、ポリウレタン繊維等が好適に用いられる。これらの繊維は普通繊維であつてもよく、また微細繊維、多孔状繊維などの特殊形状繊維であつてもよい。なお繊維基体は、上記の繊維集合体にポリウレタンエラストマーなどの弾性ポリマーを含浸させたものであつてもよい。

本発明のポリウレタンを使用して製造される皮革複合シート状物は、繊維基体上にポリウレタン系樹脂からなる層が被覆されている、いわゆる

膜付き調または重合体スエード調の形態および繊維基体中からポリウレタン系樹脂が露出されている、いわゆる繊維質スエード調の形態のいずれの形態を有してもよい。ポリウレタン系樹脂からなる層が繊維基体上に被覆されている形態を有する皮革複合シート状物では、本発明のポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂からなる層と繊維基体との間に浸透剤および／または中間層が介在しているともよい。かかる浸透剤または中間層を被覆する樹脂としては例えばポリウレタンなどが好適に採用される。本発明のポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂は、皮革複合シート状物の使用目的などに応じて、通常の合成皮革または人工皮革において使用されているような各種の添加剤を配合することができる。そのような添加剤として、例えば顔料、染料などの着色剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、防霉剤、柔軟剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、界面潤滑剤、滑剤等が挙げられる。

本発明のポリウレタンを用いた皮革複合シート

状物は、通常の合成皮革および人工皮革を製造するために採用されているような、例えば圧式法、乾式法などとして知られている公知の方法に従って製造することができる。

乾式法による皮革複合シート状物の製造方法としては、例えば次のような態様を採用することができる。まず、本発明のポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂の溶液を、ドクターナイフにて膜型紙上に塗布し、90〜110℃で2〜3分間熱風乾燥することによって膜型紙上に皮革用の樹脂層を形成させる。該膜型紙上の樹脂層の上にポリウレタンなどの浸透剤用の樹脂の層を塗布することにもとらばその上に繊維基体をラミネートロールを用いて貼り合せ、90〜110℃で2〜3分間熱風乾燥する。次いで、得られた被覆体を、40〜60℃で2〜3日間エージングしたのち、膜型紙を剥離し、必要に応じてグラビアロールにて取込膜面仕上げを行うことによつて、皮革複合シート状物が得られる。なお、本発明のポリウレタンを含むポリウレタン系樹脂の乾燥の順

## 特開平4-93316 (9)

壁紙上への塗布においては、得られる皮革複合シート状物の用途に応じて必ずしも一様ではないが、通常、形成される表皮用の樹脂層の厚さが10~100 $\mu$ mとなるような溶剤濃度および塗布量が採用される。また、通常、上記の接着剤利用の樹脂の粘度として30~50重量部の樹脂濃度の粘度を80~150 $\eta$ /gの塗布量で表皮用の樹脂層上に塗布することにより、乾燥後約40 $\mu$ mの厚みの接着剤層を形成させる。さらに、上記の樹脂製の代り成形性を有する樹脂フィルムを使用してもよく、また樹脂壁紙上または樹脂フィルム上に表皮用の樹脂層を形成させる方法として、熱風乾燥の代りに、ポリウレタン系樹脂溶剤が塗布された樹脂壁紙または樹脂フィルムを該ポリウレタン系樹脂の非溶剤中で浸漬することによるポリウレタン系樹脂の凝固方法を採用することもできる。

従来法による皮革複合シート状物の製造法としては、例えば、硬塩基体にポリウレタン系樹脂の溶液を塗布および/または塗布した後、該ポリウレタン系樹脂の非溶剤中で浸漬することにより

て該ポリウレタン系樹脂からなる層を形成させることからなる方法を採用することができる。

本発明のポリウレタンを用いた皮革複合シート状物には、必要に応じて通常の合成皮革および人工皮革に対して採用されるような各種の後処理が施されていてもよい。そのような後処理としては、例えばエンボス処理、染み加工、顔加工、柔軟剤処理、風合改良、着色、表面特性改良などのためのトリブコートなどが与えられる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

なお実施例中、化合物を次のとおり略号で示すことがある。

- BD : 1,4-ブタンジオール
- DMF : ジメチルホルムアミド
- EG : エチレングリコール
- HD : 1,6-ヘキサンジオール
- MDI : 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

MOD : 2-メチル-1,8-オクタジオール

ND : 1,9-ノナンジオール

PMVL: エチレングリコールを重合開始剤として用いて $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -バレロラクトンを開環重合させることにより得られたポリ( $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -バレロラクトン)ジオール

PCL : エチレングリコールを重合開始剤として用いて $\epsilon$ -カプロラクトンを開環重合させることにより得られたポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)ジオール

## 実施例1

NDとMODとの混合物(モル比:70/30)とエチレンカーボネートとを混合重合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールと数平均分子量2000のPMVLとの重量比50:50の混合物からなるポリマージオール、MDIおよびEG(ポリマージオールとMDIとEGのモル比は1:32:22)を電法に従ってDMF溶液中、85℃で約8時間浸

透させることにより、粘度25重量部の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は450ポイズであった。該溶液をメチルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量部の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。

NDとMODとの混合物(モル比:30/70)とアジピン酸とを混合重合させることにより得られた数平均分子量1000のポリエステルジオールおよびトリレンジイソシアネートを、トルエン溶液中、該溶液の量見下ニウレタン化反応に付し、次いでDMFと酢酸エタルの混合溶剤で希釈し、固形分濃度45重量部、粘度800ポイズ(30℃)の溶液状の接着剤用ポリウレタン主剤を得た。次いで該主剤100重量部に、硬化剤としてのトリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート付加物の5.5重量部およびDMFの所望量を加え、粘度50ポイズ(30℃)の接着剤用ポリウレタン溶液を得た。

樹脂紙上に、ナイフコーターを用いて表皮層用

## 特開平4-93316 (10)

ポリウレタン溶液（固形分濃度：20重量％）を乾燥厚み25 $\mu$ mになるような量で塗布し、100℃で3分間加熱乾燥させることにより表皮層用のポリウレタン皮膜を形成させた。次に前記の皮膜上に、接着剤用ポリウレタン溶液を120 $\mu$ mの厚付けになるような量でナイフコーターを用いて塗布し、直ちにその上に、ポリエステル糸を縫糸とし、かつレーヨン糸を横糸として用いて交織することにより得られた起毛布の起毛面を貼り合わせ、次いでラミネートロールにより圧着した。得られた積層体を100℃で2分間乾燥させ、30℃で3日間養生したのち試験系を製造することにより、皮革模複合シート状物を得た。

得られた皮革模複合シート状物の一部を、ジャングルテストを用いて相対湿度95％、温度70℃の条件下で12週間（2000時間）処理した。

上記のジャングルテストに対していない皮革模複合シート状物およびジャングルテストに付された皮革模複合シート状物のそれぞれについて、

10人の成人パネルーに触感（手触り）および視覚（目視）に基づいてぬめり感および表面平滑性を評価させた。ぬめり感については、各パネルーに「しつとりとしたぬめり感が良好なぬめり感を有している」、「良好なぬめり感を有している」、「わずかながらぬめり感を有しているように感じる」および「ぬめり感が全く感じられない」の4段階で評価させ、各評価に対応する数値（それぞれ3、2、1および0）でぬめり感を採点させた。また表面平滑性については、各パネルーに「極めて平滑である」、「ほぼ平滑である」、「わずかながら平滑性を有している」および「平滑性が全く感じられない」の4段階で評価させ、各評価に対応する数値（それぞれ3、2、1および0）で表面平滑性を採点させた。ぬめり感および表面平滑性のそれぞれについて、各パネルーの採点の平均値を第1表に示す。

以下省略

第 1 表

	ぬめり感	表面平滑性
ジャングルテストに付していない試料	2.8	2.7
ジャングルテストに付された試料	2.6	2.6

第1表から明らかなとおり、得られた皮革模複合シート状物は、極めて良好な表面平滑性としつとりとしたぬめり感を強く感じさせることから、高級感を備えたシートである。また該皮革模複合シート状物はジャングルテストに付されたものも極めて良好な表面平滑性としつとりとしたぬめり感を維持していることから、耐加水分解性に優れた耐久性の高いシートである。

## 比較例1

数平均分子量2000のPMVL、MDIおよびEG（これらのモル比は1：3.4：2.4）をDMF溶液中、35℃で約11時間反応させることにより、濃度20重量％の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の

30℃での粘度は400ポイズであつた。該溶液をメタルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量％の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1におけると同様にして皮革模複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革模複合シート状物の触感およびそれをジャングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1におけると同様なぬめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルーの採点の平均値を第2表に示す。

第 2 表

	ぬめり感	表面平滑性
ジャングルテストに付していない試料	1.6	2.6
ジャングルテストに付された試料	0.7	0.8

第2表から明らかなとおり、得られた皮革模複合シート状物は、一応良好な表面平滑性を有しているものの、しつとりとしたぬめり感をあまり感

特開平4-93316 (11)

第 3 表

	ぬめり感	表面平滑性
ジャングルテストに付していない試料	1.2	1.3
ジャングルテストに付された試料	1.0	1.7

第3表から明らかとなり、得られた皮革複合シート試物は、表面平滑性とぬめり感に劣り、高級感のないものである。

## 比較例3

エチレングリコールを重合開始剤として用いて、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -バレロラクトンを陶器重合することにより得られた数平均分子量2000のポリ( $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -バレロラクトン)ノールを数平均分子量2000のPMVLの代りにそれと同重量で用いる以外は実施例1にかけると同様にして皮革複合シート状物を得た。このようにして得られた皮革複合シート状物の試験およびそれをジャングルテストに付して得られた試験のそれぞれについて、実施例1にかけると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルの採点の平均値を第3表に示す。

じさせないことから高級感に欠けるシートである。

## 比較例2

ポリカーボネートノールとして、HDとエチレンカーボネートとを重合重合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールを用いる以外は実施例1にかけると同様にして皮革25重量%の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶解を得た。該溶液の30℃での粘度は410ポイズであつた。該溶液をメチルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量%の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1にかけると同様にして皮革複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革複合シート状物の試験およびそれをジャングルテストに付して得られた試験のそれぞれについて、実施例1にかけると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルの採点の平均値を第3表に示す。

該溶液をメチルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量%の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1にかけると同様にして皮革複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革複合シート状物の試験およびそれをジャングルテストに付して得られた試験のそれぞれについて、実施例1にかけると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルの採点に基づく平均的評価によれば、得られた皮革複合シート状物は、一応、良好な表面平滑性とぬめり感を感じさせるものの、耐加水分解性に劣り、ジャングルテスト後で表面平滑性とぬめり感が低下し、とりわけぬめり感の低下が著しいことが判明した。

## 比較例4

エチレングリコールを重合開始剤として用いて、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -バレロラクトンを陶器重合することにより得られた数平均分子量2000のポリ( $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -バレロラクトン)ジオールを

数平均分子量2000のPMVLの代りにそれと同重量で用いる以外は実施例1にかけると同様にしてポリマージオール、MDIおよびEGを反応させることにより、濃度25重量%の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶解を得た。該溶液の30℃での粘度は400ポイズであつた。該溶液をメチルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量%の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1にかけると同様にして皮革複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革複合シート状物の試験およびそれをジャングルテストに付して得られた試験のそれぞれについて、実施例1にかけると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行った。各パネルの採点に基づく平均的評価によれば、得られた皮革複合シート状物は、一応、良好な表面平滑性とぬめり感を感じさせるものの、耐加水分解性に劣り、ジャングルテスト後で表面平滑性とぬめり感が低下し、とりわけぬめり感の

特開平4-93316 (12)

低下が著しいことが判明した。

## 実施例 2 ～ 5

ポリカーボネートジオールを製造するため使用したNDとMODとのモル比ならびに表面層用ポリウレタンエラストマーを製造するため使用したポリカーボネートジオールおよびPMVLの数平均分子量と混合比およびポリマージオールとMDIとEGのモル比として第4表に示した条件を採用する以外は実施例1におけると同様にして皮革複合シート状物を製造した。なお、ウレタン化反応によつて得られた濃度25重量%の濃縮用ポリウレタンエラストマーのDMF中の懸濁の粘度は約400ポイズであつた。

このようにして得られた皮革複合シート状物の試料およびそれをジヤングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1におけると同様なめり感および表面平滑性の評価を行つた。各パネルの優点に基づく平均的評価を第4表に併せて示す。

第 4 表

実施例	表 皮 層 用 ポ リ ウ レ タ ン エ ラ ス ト マ ー					皮 革 複 合 シ ー ト 状 物 の 評 価 結 果 ( 全 1 )		
	ポ リ マ ー ジ オ ー ル				ポ リ マ ー ジ オ ー ル / MDI / EG (モル比)	めり感	表面平滑性	耐久性
	ポ リ カ ー ボ ネ ー ト ジ オ ー ル		P M V L					
	ND/MOD (モル比)	数平均分子量	数平均分子量	ポ リ カ ー ボ ネ ー ト ジ オ ー ル / P M V L (重量比)				
実施例2	10/90	2000	2000	80/20	1/34/24	◎	○	A
実施例3	100/0	2000	3000	30/70	1/34/24	○	◎	A
実施例4	50/50	1000	3000	70/30	1/32/22	◎	◎	A
実施例5	50/50	1000	2000	40/60	1/40/30	◎	◎	A

(注) ◎:極めて良好。

○:良好。

A:ジヤングルテスト(12週間)後のめり感および表面平滑性にほとんど変化なし。

以下=◎

## 特開平4-93316 (13)

第4表から明らかとなり、得られた皮革様複合シート状物は、表面平滑性、ぬめり感およびそれらの耐久性の全てにおいて優れている。

## 実施例6

ポリカーボネートジオールとして、ND、MODおよびBDの混合物（モル比は8：8：9）とエチレンカーボネートとを割合混合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールを用いる以外は実施例1にけると同様にして重量25重量%の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は390ポイズであつた。該溶液をメタルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量%の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1にけると同様にして皮革様複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革様複合シート状物の試料およびそれをジャングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1にけ

ると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行つた。各パネルの採点に基づき平均的評価によれば、得られた皮革様複合シート状物は極めて良好な表面平滑性とぬめり感を有しており、しかもジャングルテストの結果においてもこれらの良好な表面平滑性とぬめり感は保持されていた。

## 実施例7

ポリカーボネートジオールとして、ND、MODおよびBDの混合物（モル比は8：8：18）とエチレンカーボネートとを割合混合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールを用いる以外は実施例1にけると同様にして重量25重量%の表皮層用ポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は420ポイズであつた。該溶液をメタルエチルケトンで希釈することにより、固形分濃度20重量%の表皮層用ポリウレタン溶液を得た。このようにして得られた表皮層用ポリウレタン溶液を用いる以外は実施例1にけると同様にして皮革様複合シート状物を得た。

このようにして得られた皮革様複合シート状物の試料およびそれをジャングルテストに付して得られた試料のそれぞれについて、実施例1にけると同様ぬめり感および表面平滑性の評価を行つた。各パネルの採点に基づき平均的評価によれば、得られた皮革様複合シート状物は良好な表面平滑性とぬめり感を有しており、またジャングルテストの結果においてもこれらの表面平滑性とぬめり感はやや低下しているもののやはり良好であつた。

## 実施例8

NDとMODとの混合物（モル比：70/30）とエチレンカーボネートとを割合混合させることにより得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールと数平均分子量2000のPMVしとの重量比50：50の混合物からなるポリマーノール、MDIおよびBD（ポリマージオールとMDIとBDのモル比は1：6：5）を常法に従つてDMF溶液中、85℃で約8時間反応させることにより、重量25重量%のポリウレ

タンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は430ポイズであつた。該溶液を、固形分濃度が13重量%になるようにDMFで希釈し、さらに添加剤としてのアルコール可溶性シリコン油とポリオキソエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマーとの重量比0.5：1の混合物をポリウレタンエラストマーに対して20重量%の量、着色剤としてのカーボンブラックをポリウレタンエラストマーに対して1重量%の量でそれぞれ添加することにより、ポリウレタンエラストマー組成液を調製した。

このポリウレタンエラストマー組成液をポリエチレンシート上に組成重量500g/m<sup>2</sup>（ポリウレタン量：62g/m<sup>2</sup>）となるように乾燥法で塗布したのち、ジメチルホルムアミド25重量%水溶液からなる温度40℃の浸漬液中に浸漬した。浸漬したポリウレタンエラストマーシートをポリエチレンシートより剥離し、80℃の熱水中で脱泡・洗浄し、乾燥させることにより多孔質のポリウレタンシートを得た。かかる多孔質のポリウレ

## 特開平4-93316 (14)

メンシートは目付70g/㎡、厚さ0.35mm、見掛け密度2.0g/㎡であり、表面に対してほぼ垂直の方向に延びた長い空孔のあるスパンジ構造と極めて平滑な表面を有した柔軟なものであった。

この多孔質シートのポリエチレンシートに張っていた面を環状型ポリウレタン接着剤でナイロン11コットに接着させた後、多孔質シートの表面をサンドペーパーで約0.1~0.05mmの厚さになるまで研削することによって内部の多孔を露出させたところ、均一な気孔によって形成された美しい外観のスエード調の皮革模複合シート状物が得られた。この皮革模複合シート状物はしつとりしためり感を有し、かつ柔軟性およびドレープ性に富む高級感のある黒色のシートであり、原料用素材として好適なものであった。また、この皮革模複合シート状物はジャングルテストの後においてもしつとりとしためり感などの良好な風合を保持していた。

## 比較例3

NDとMODとの混合物（モル比：50/50）

NDとMODとの混合物（モル比：70/30）とエチレンカーボネートとを混合重合させることによつて得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールと数平均分子量2000のPMVLとの重量比30：70の混合物からなるポリマージオール、MDIおよびBD（ポリマージオールとMDIとBDのモル比は1：7.9：6.9）を苛法に従つてDMF溶液中、85℃での9時間反応させることにより、濃度25重量%のポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は390ポイズであった。該溶液を、固形分濃度が13重量%になるようにDMFで希釈し、さらに添加剤としてのアルコール変性シリコン油とポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマーとの重量比0.5：1の混合物をポリウレタンエラストマーに対して20重量%の量で添加することにより、ポリウレタンエラストマー組成液を調製した。

このポリウレタンエラストマー組成液をポリエチレンシート上に液量500g/㎡となるように塗

とエチレンカーボネートとを混合重合させることによつて得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオール、MDIおよびBD（モル比は1：9：5）を苛法に従つてDMF溶液中、85℃での7時間反応させることにより、濃度25重量%のポリウレタンエラストマーのDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は420ポイズであった。このようにして得られたポリウレタンエラストマーの溶液を用いる以外は実施例8におけると同様にして、ポリウレタンエラストマー組成液の調製、多孔質のポリウレタンシートの製造および皮革模複合シート状物の製造を行った。

得られた多孔質のポリウレタンシートは目付72g/㎡、厚さ0.22mm、見掛け密度0.33g/㎡であり、いびつな空孔のあるスパンジ構造と凹凸の多い表面を有したものであった。また、それを用いて得られたスエード調の皮革模複合シート状物は、しつとりとしためり感を感じさせず、高級感のないものであった。

## 実施例9

布したのちジメチルホルムアミド25重量%水溶液からなる濃度10%の溶液液中に浸漬した。補強したポリウレタンエラストマーシートをポリエチレンシートより剥離し、熱水中で洗剤剤、洗浄し、乾燥させることによつて極めて良好な表面平滑性を有する多孔質ポリウレタンシートを得た。

この多孔質シートを、ナイロン11面糊繊維束状繊維結合不織布中にポリエステル系ポリウレタンを含有させて得られた厚さ1.2mmの繊維高可伸、ポリウレタン系接着剤で接着させ、ニメス加工することによつて兼付諸皮革模複合シート状物を得た。

得られた皮革模複合シート状物でのエンゲス模様の付与状態は良好であり、該シート状物は、細く長い多数の折れ皺を発生し、かつしつとりとしためり感と見た目の重量感とを有する高級感のある皮革模シートであった。また、この皮革模複合シート状物は、ジャングルテストの後においても上記の感々の良好な風合を保持していた。

## 実施例10

## 特開平4-93316(15)

NDとMODとの混合物(モル比:70/30)とエチレンカーボネートとを混合重合させることによつて得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールと数平均分子量2000のPMVLと数平均分子量2000のPCLとの重量比40:30:24の混合物からなるポリマージオールを用いる以外は実施例9に於けると同様にして重量25重量%のポリウレタンのDMF溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は370ポイズであつた。このようにして得られたポリウレタン樹脂を用いる以外は、実施例9に於けると同様にして銀竹調皮革複合シート状物を得た。

得られた皮革複合シート状物は、実施例9に於いて得られたものと比べるとやや劣るものの、しつとりとしためり感のあるシートであり、ジャングルナスト液に於いてもこのめり感は十分に保持されていた。

## 実施例11

NDとMODとの混合物(モル比:70/30)とエチレンカーボネートとを混合重合させること

によつて得られた数平均分子量2000のポリカーボネートジオールと数平均分子量2000のPMVLとの重量比30:70の混合物からなるポリマージオール、MDIおよびBD(ポリマージオールとMDIとBDのモル比は1:7.9:6.9)を溶媒に従つてDMF溶液中、85℃での8時間反応させることにより、重量25重量%のポリウレタンエラストマー(以下、ポリウレタンエラストマー(X)と称する)のDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は400ポイズであつた。

数平均分子量2000のポリブチレンジエート、MDIおよびBD(モル比は1:7.9:6.9)を溶媒に従つてDMF溶液中、85℃での7時間反応させることにより、重量25重量%のポリウレタンエラストマー(以下、ポリウレタンエラストマー(Y)と称する)のDMF中の溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は390ポイズであつた。

このようにして得られた2種のポリウレタンエラストマー溶液を、ポリウレタンエラストマー(X)とポリウレタンエラストマー(Y)との重量比

が75:25となるように混合し、固形分濃度が13重量%になるようにDMFで希釈し、さらに添加剤としてのアルコール可溶性シリコーン油とポリオキシエチレン・ポリオキシアプロピレンブロックコポリマーとの重量比0.5:1の混合物をポリウレタンエラストマーに対して20重量%の量で添加することにより、ポリウレタンエラストマー組成液を調製した。

このポリウレタンエラストマー組成液をポリエチレンシート上に重量400g/㎡となるように塗布したのちジメチルホルムアミド25重量%水溶液からなる温度40℃の浸漬液中で浸漬した。浸漬したポリウレタンエラストマーシートをポリエチレンシートより剥離し、熱水中で脱脂剤、洗浄し、乾燥させることによつて極めて良好な表面平滑性を有する多孔質ポリウレタンシートを得た。

この多孔質シートを、ナイロン-66繊維織物またはポリエステル系ポリウレタンを含むさせて得られた厚さ1.2mmの繊維基材に、ポリウレタン浸透液にて浸透させ、エンボス加工

することによつて銀竹調皮革複合シート状物を得た。

得られた皮革複合シート状物は、しつとりとしためり感と見た目の真鍮感とを有する高級感のある皮革シートであり、ジャングルナストの液に於いてもこれらの良好な特性を保持していた。比較例6

数平均分子量2000のPMVL、MDIおよびBD(モル比は1:7.9:6.9)を溶媒に従つてDMF溶液中、85℃での12時間反応させることによつて、重量25重量%のポリウレタンエラストマーのDMF溶液を得た。該溶液の30℃での粘度は390ポイズであつた。

このようにして得られた重量25重量%のポリウレタンエラストマーのDMF溶液を同濃度のポリウレタンエラストマー(X)のDMF溶液の代りに使用する以外は実施例11に於けると同様にして、ポリウレタンエラストマー(Y)のDMF溶液と混合し、次いでポリウレタンエラストマー組成液の調製、多孔質ポリウレタンシートの製造およ



特開平4-93316 (16)

び裏付異皮革複合シート状物の製造を行った。

得られた多孔質ポリウレタンシートは、良好な柔軟性を表面平滑性を有していたものの、それから得られた裏付異皮革複合シート状物はしつとりとしたぬめり感を感じさせず、かつジヤンブルテクトまたは裏面に割れが生じるなど耐久性の不十分なものであった。

〔発明の効果〕

上記の実施例から明らかとなり、本発明によつて提供されるポリウレタンは、良好なぬめり感を有し、かつその良好なぬめり感を高温・多湿下においてさえも長期に亘つて保持しうる耐久性に優れた皮革複合シート状物を与える。かかる本発明の皮革複合シート状物のうち裏付き側の皮革複合シート状物では、裏面の表面平滑性が極めて良好であり、それに表面加工が施されたものでは、折れしわ形態、エンボス型の固定性などにおいて良好な外観を呈する。また本発明の皮革複合シート状物のうちスエード調の皮革複合シート状物においてはスエード感が主へ、さらに、

本発明の皮革複合シート状物は、耐摩耗および耐熱性において優れており、加えて二次加工性、例えば裁断加工性、縫製加工性、下地、型押込みなどにおいても優れている。

特許代理人 佐々木 孝 一 郎  
ベ ー ン 平 型 士 平 子 英